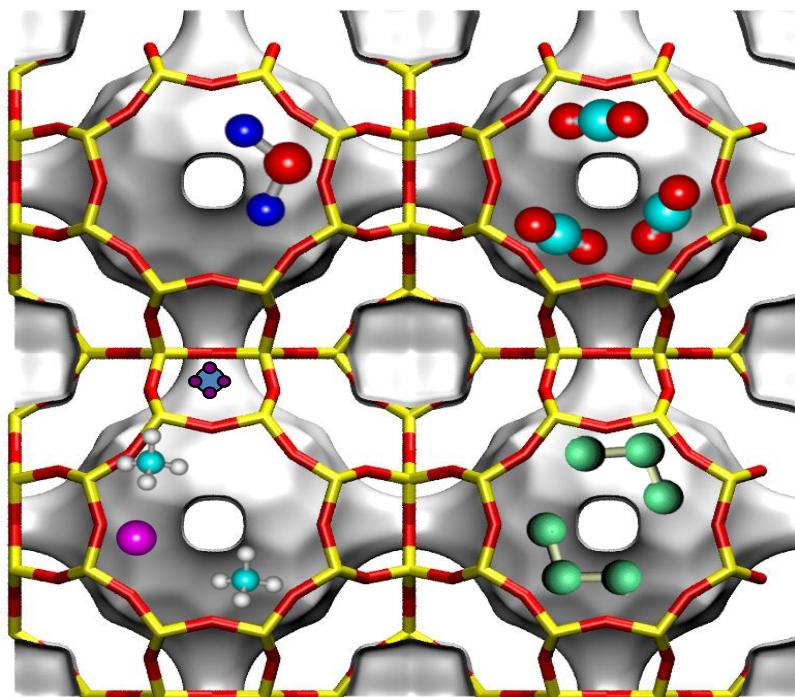


Materiales en Adsorción y Catálisis

Número 2. Octubre 2011

Revista del Grupo Especializado de Adsorción de la RSEQ



Editores

Conchi Ania, Instituto Nacional del Carbón (CSIC), Oviedo.
conchi.ania@incar.csic.es

Sofía Calero, Universidad Pablo de Olavide, Sevilla.
scalero@upo.es

Joaquín Silvestre-Albero, Universidad de Alicante.
joaquin.silvestre@ua.es

Teresa Valdés-Solís, Instituto Nacional del Carbón (CSIC), Oviedo.
tvaldes@incar.csic.es

ISSN: 2173-0253



Espacio Predoc... un lugar donde los investigadores predoctorales muestran el resultado de sus investigaciones.

Monolitos de carbón activado, obtenidos a partir de brea de mesofase, para el almacenamiento de CO₂

Anass Wahby

Laboratorio de Materiales Avanzados, Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Alicante, Apartado 99, E-03080 Alicante (España), email: wahby@ua.es

El modelo energético actual basado en el uso de combustibles fósiles origina graves problemas tanto económicos como medioambientales. Por una parte, el uso excesivo e irracional de los recursos fósiles, unido a su escasez, está provocando una escalada en los precios del crudo [1]. Por otro lado, el uso de combustibles fósiles para la generación de energía está provocando importantes problemas medioambientales, tales como el cambio climático, cuyas causas se atribuyen principalmente a un aumento progresivo de la concentración de CO₂ en la atmósfera [2-4]. Con el propósito de mitigar estos problemas medioambientales, la comunidad científica internacional está investigando varias opciones, como son el uso de fuentes de energía renovables, la disminución de las emisiones de CO₂ a la atmósfera por medio de su captura (secuestro) y almacenamiento, o su reutilización en procesos industriales. En este contexto, la separación y recuperación del CO₂ presente en corrientes gaseosas emitidas por las plantas de generación de energía a partir de combustibles fósiles, constituye un importante reto tecnológico. Actualmente, la captura de CO₂ se lleva a cabo mediante procesos de absorción química con disolventes básicos, como las aminas. Sin embargo, este proceso implica un alto consumo energético en la regeneración del

disolvente, capacidades limitadas de absorción de CO₂, así como problemas de corrosión [5]. Estudios recientes han demostrado que la adsorción mediante sólidos porosos constituye una alternativa viable para la eliminación y/o captura de CO₂ en estas corrientes gaseosas. Zeolitas, carbones activados, tamices moleculares de carbón (TMCs), sílices mesoporosas y, más recientemente, materiales MOFs ("Metal-Organic Frameworks" o estructuras órgano-metálicas) son los candidatos más prometedores hasta la fecha [6-8]. Dentro de este amplio abanico de adsorbentes, los materiales de carbón presentan ciertas ventajas, como son una elevada superficie específica, alta hidrofobicidad y, lo que es más importante, la posibilidad de diseñar sus propiedades texturales y/o químicas mediante tratamientos pre-/post-síntesis [9]. En los últimos años, la necesidad de alcanzar una elevada capacidad de adsorción de CO₂ ha orientado la investigación científica hacia el desarrollo de materiales de carbón con cierto carácter básico, tanto mediante el uso de precursores de carbón ricos en nitrógeno, como mediante la incorporación de grupos amino en la superficie del carbón mediante tratamientos post-síntesis [10]. Por desgracia, dicha modificación representa un coste económico adicional y, en algunos casos, causa problemas en los procesos de

regeneración del adsorbente. Estos problemas se deben a la fuerte interacción que se establece entre las moléculas de CO_2 y los grupos amino, dando lugar a la formación de carbamatos y/o bicarbonatos. En este sentido, resulta interesante desarrollar materiales porosos con elevada capacidad de adsorción de CO_2 , evitando modificaciones post-síntesis.

Paralelamente, las corrientes de gases emitidos por las plantas de generación de energía contienen generalmente, además de CO_2 (3-15 % por volumen), otros compuestos como N_2 (78-80 % por volumen), H_2O (5-7 % por volumen) y O_2 (2-6 % por volumen) [11]. En consecuencia, para que un adsorbente sea efectivo en procesos de captura y almacenamiento de CO_2 , además de tener una elevada capacidad de adsorción debe también ser capaz de separar CO_2 de otros componentes de la mezcla gaseosa. Algo similar ocurre en la purificación del biogás generado en vertederos, en el cual la principal impureza es el CO_2 (hasta un 50 %), que debe de ser adsorbido preferentemente para obtener biometano de alta pureza [12].

Actualmente, los materiales que mejor combinan los requerimientos anteriormente citados son los tamices moleculares de carbón (TMCs) preparados a partir de brea de mesofase. Estos TMCs presentan una elevada capacidad de adsorción de CO_2 y, paralelamente, son capaces de discriminar moléculas de dimensiones muy similares, como son CO_2 (0,33 nm), N_2 (0,36 nm) y CH_4 (0,38 nm) [13]. Otra ventaja que presentan estos materiales frente al resto de sólidos porosos habitualmente utilizados reside en la posibilidad de prepararlos en diferentes formas físicas, tanto en forma de polvo como en forma de monolito, sin

necesidad de añadir un agente ligante. Esta peculiaridad se debe a la capacidad de auto-sinterización que presentan los derivados de brea de mesofase.

Para mostrar las ventajas de estos materiales se compararán, como ejemplo, dos breas de mesofase obtenidas a partir de un residuo de vacío, VR, y un residuo de aceite decantado, AD. Durante el proceso de pirólisis, la reactividad de ambas breas es diferente debido a su distinta composición. La diferencia en reactividad define la viscosidad total de la mesofase, así como su estructura final [14]. Por lo tanto, la estructura de la mesofase depende mucho del tipo de precursor utilizado: AD desarrolla dominios fluidos extensos, mientras que RV da lugar a estructuras de mesofase tipo mosaico [15]. Para la elaboración de ambas breas se seleccionaron, en el presente estudio, condiciones de pirólisis que favorecieran la producción, a partir de cada residuo, de una brea con bajo contenido en mesofase, que consiste principalmente en una baja proporción de esferas de mesofase y con una fase isótropa mayoritaria, y otra con alto contenido en mesofase, compuesta principalmente de mesofase coalescida. La Figura 1 muestra la presencia de grandes diferencias entre ambos residuos para un mismo contenido en mesofase. Las muestras RV-5 y AD-10 son casi isótropas y contienen menos del 10 % de mesofase. Dicho contenido está indicado por el número que acompaña el nombre de la muestra. En ambos casos, la mesofase está constituida por esferas, siendo éstas de mayor tamaño para la brea AD respecto a la RV. Las muestras con mayor contenido en mesofase (AD-88 y RV-93) presentan estructuras de mesofase

coalescida. Las muestras AD presentan estructuras características de dominios fluidos (áreas isocromáticas $> 40 \mu\text{m}$), mientras que las muestras RV muestran estructuras tipo mosaico (áreas isocromáticas $< 10 \mu\text{m}$).

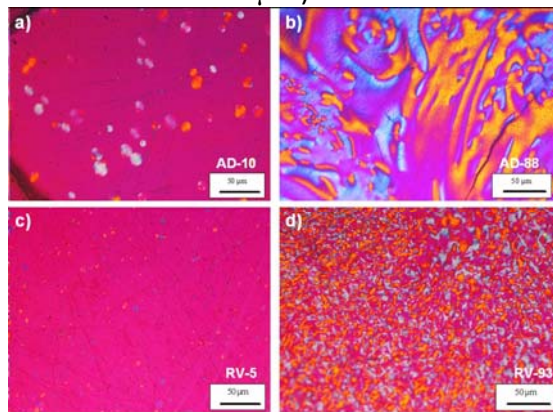


Figura 1. Imágenes de microscopía óptica de luz polarizada para las breas preparadas: a) AD-10, b) AD-88, c) RV-5 y d) RV-93.

En resumen, la selección de breas con diferente microestructura y reactividad (en función de la naturaleza del residuo-precursor de partida y del contenido en mesofase), debe conducir a la obtención de materiales de carbón

Tabla 1. Parámetros texturales de TMCs.

Muestra	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_t ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_n ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
RV-5-P	3100	1,45/1,02	1,91/1,57	0,85
RV -5-M	2450	1,03	1,12	1,42
RV -93-P	2720	1,21	1,22	1,04
RV -93-M	2895	1,28/1,06	1,64/1,42	0,80
AD-10-mix	2595	1,16/0,93	1,16	1,04
AD -88-P	2445	1,09/0,88	1,35/1,14	0,95
AD -88-M	2660	1,16/1,00	1,16	0,96

Como se ha mencionado anteriormente, diferencias en las características estructurales de las breas conducen a TMCs con diferentes propiedades texturales y, por tanto, diferente comportamiento en la

con diferente estructura porosa, la cual condicionará su comportamiento en el proceso de adsorción de CO_2 .

Con el fin de comprobar la influencia que puedan tener las diferencias mencionadas en el proceso de adsorción de CO_2 , se han utilizado las breas RV y AD para la elaboración de tamices moleculares de carbón. Los TMCs han sido preparados mediante activación química de la brea con KOH. Los resultados de caracterización textural de estos TMCs, elaborados tanto en forma de monolito (M) como en forma de polvo (P), (Tabla 1) revelan la presencia de elevados valores de área superficial “aparente”, S_{BET} , superiores a los $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, junto con volúmenes de microporos estrechos, sugeridos como principales responsables de la adsorción de CO_2 , extremadamente altos (hasta $1,42 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) [14]. Además, se han obtenido muestras con una distribución de tamaño de poros estrecha (ej. RV-93-M y RV-5-M).

adsorción de CO_2 . En efecto, los resultados de adsorción de CO_2 (Tabla 2) muestran que los TMCs en forma de monolito presentan mayor capacidad de adsorción de CO_2 , en comparación con las correspondientes muestras en

forma de polvo, a pesar de que todos los TMCs muestran capacidades de adsorción extremadamente altas. Una comparación entre la cantidad adsorbida en la muestra RV-5-M y en zeolitas tradicionales, como por ejemplo 13X y 5A, indica que el tamiz molecular de carbón supera a las zeolitas a presiones cercanas a presión atmosférica (Fig. 2).

Solamente a bajas presiones las zeolitas superan al material de carbón debido a la presencia de interacciones específicas adsorbato-adsorbente entre la red de zeolita, formada por cationes intercambiables, y la molécula de CO₂ ácida, ya que esta última posee un momento cuadrupolar.

Tabla 2. Capacidad total de adsorción de CO₂ en los diferentes TMCs a 1 bar.

Muestra	Cantidad de CO ₂ adsorbida (mg.g ⁻¹)		
	0 °C	25 °C	50 °C
RV-5-P	236	131	79
RV-5-M	380	185	103
RV-93-P	222	132	77
RV-93-M	242	202	87
AD-10-mix	300	167	101
AD-88-P	272	144	86
AD-88-M	288	207	127

Lo mismo ocurre cuando se comparan los TMCs sintetizados con materiales MOFs, postulados por Yaghi y col. como adsorbentes “superiores” para el almacenamiento de CO₂ a 25 °C [7,8]. En este sentido, la Figura 3 muestra una comparación entre las isothermas de adsorción de CO₂ en las muestras RV-5-M, RV-93-M y materiales MOFs, así como en un carbón comercial con excelentes propiedades adsorbentes (MAXSORB).

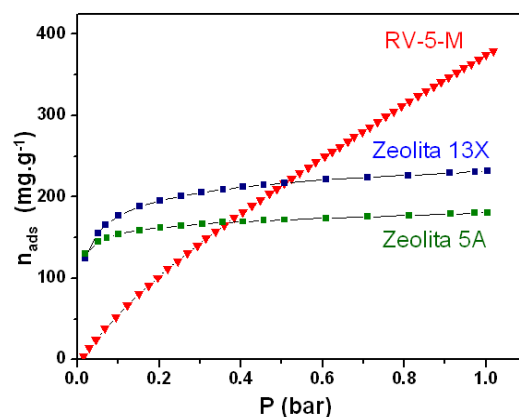


Figura 2. Isothermas de adsorción de CO₂ en RV-5-M y zeolitas 13X y 5A, a 0 °C.

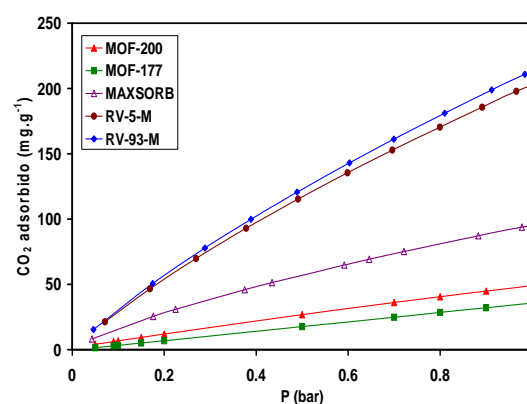


Figura 3. Cantidades de CO₂ adsorbidas en RV-5-M, RV-93-M, MOF-177, MOF-200, y MAXSORB, a 25 °C.

Los tamices moleculares de carbón RV-5-M y RV-93-M no solo superan a los materiales MOFs en cuanto a capacidad gravimétrica (mg.g⁻¹), sino también volumétrica (cm³.cm⁻³) (Fig. 4). En efecto, la cantidad de CO₂ adsorbida en la muestra RV-93-M supera la capacidad de adsorción de los mejores materiales MOFs, tanto a bajas como a elevadas presiones (hasta 50 bar). Este mismo tamiz molecular, además de mostrar una capacidad de adsorción extraordinariamente elevada (500 cm³.cm⁻³), es capaz de adsorber CO₂ de forma selectiva, discriminando moléculas de dimensiones muy similares como son el N₂ y CH₄ (Fig. 5). Por el contrario, los materiales MOFs adsorben CH₄, y por similitud de

tamaño, N_2 , bajo condiciones experimentales similares [7,8]. Los valores de selectividad calculados para la muestra RV-93-M indican que este TMC resulta un adsorbente prometedor para la purificación de gas natural (eliminación de CO_2 en condiciones secas), con un 100 % de selectividad para la separación de CO_2/CH_4 .

En conclusión, los resultados de este estudio muestran que la adecuada selección del precursor de brea, así como de las condiciones de preparación, tanto de brea como de los TMCs propiamente dichos, permite la obtención de TMCs con características optimizadas para la aplicación deseada. De hecho, se ha logrado preparar, TMCs en forma de polvo y monolito a partir de brea de mesofase mediante activación química con KOH.

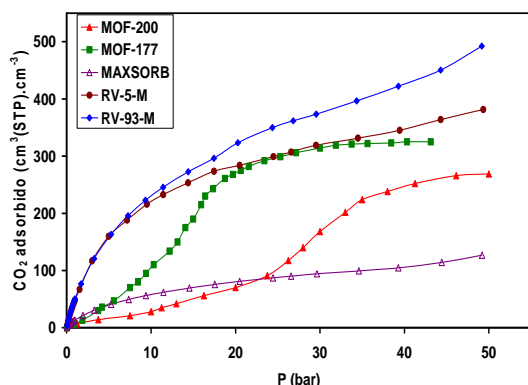


Figura 4. Isotermas de adsorción de CO_2 , ($cm^3 \cdot cm^{-3}$), en los TMCs RV y los MOFs 177 y 200, a 25 °C y presión hasta 50 bar.

Los TMCs sintetizados presentan una excelente capacidad de adsorción de CO_2 , en un amplio rango de presiones que va de 0 a 50 bar, en términos tanto gravimétricos como volumétricos, presentando también cinéticas de adsorción rápidas. Paralelamente, los resultados obtenidos nos han permitido concluir que la presencia de un tamaño de poro óptimo permite conseguir, además de una elevada capacidad de adsorción, una elevada selectividad

hacia el CO_2 frente a moléculas similares, frecuentemente presentes en las emisiones antropogénicas.

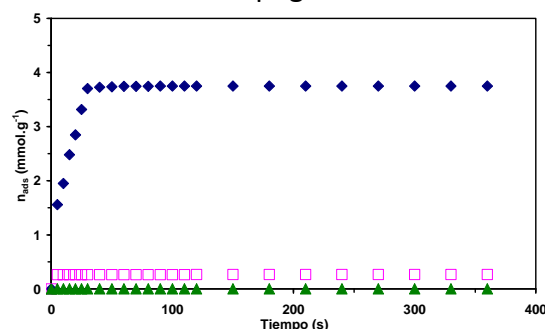


Figura 5. Cinéticas de adsorción de \blacklozenge) CO_2 ; \blacksquare) N_2 ; y \blacktriangle) CH_4 a 25 °C en el TMC RV-93-M.

Referencias

- [1] IPCC, the 4th Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press: Cambridge, 2007.
- [2] Karl, T.R.; Trenberth, K.E., Modern Global Climate Change. Science 302 (2003) 1719-1723.
- [3] Keeling, C.D.; Whorf, T.P.; Wahlen, M.; Van der Plichtt, J., Interannual extremes in the rate of rise of atmospheric carbon dioxide since 1980. Nature 375 (1995) 666-670.
- [4] Canadell, J.G.; Le Quéré, C.; Raupach, M.R.; Field, C.B.; Buitenhuis, E.T.; Ciais, P.; Conway, T.J.; Gillett, N.P.; Houghton, R.A.; Marland, G., Contributions to accelerating atmospheric CO_2 growth from economic activity, carbon intensity, and efficiency of natural sinks. Proc. Natl Acad. Sci. USA 104 (2007) 18866–18870.
- [5] Chakravarti, S.; Gupta, A.; Hunek, B., Advanced Technology for the Capture of Carbon Dioxide from Flue Gases, First National Conference on Carbon Sequestration: Washington. DC, May (2001) 15-17.

- [6] Chue, K.T.; Kim, J.N.; Yoo, Y.J.; Cho, S.H.; Yang, R.T., Comparison of Activated Carbon and Zeolite 13X for CO₂ Recovery from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 591-598.
- [7] Millward, A.R.; Yaghi, O.M., Metal-Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 17998-17999.
- [8] Furukawa, H.; Ko, N.; Go, Y.B.; Aratani, N.; Choi, S.B.; Choi, E.; Yazaydin, A.Ö.; Snurr, R.Q.; O'Keeffe, M.; Kim, J.; Yaghi, O.M., Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks. *Science* 329 (2010) 424-428.
- [9] Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F., *Activated Carbon*. Elsevier: Oxford, 2006.
- [10] Thote, J.A.; Iyer, S.K.; Chatti, R.; Labhsetwar, N.K.; Biniwale, R.B.; Rayalu, S.S., In situ nitrogen enriched carbon for carbon dioxide capture. *Carbon* 48 (2010) 396-402.
- [11] Lee, K.B.; Sircar, S., Removal and Recovery of Compressed CO₂ from Flue Gas by a Novel Thermal Swing Chemisorption Process. *AIChE J.* 54 (2008) 2293-2302.
- [12] Ribeiro, R.P.; Sauer, T.P.; Lopes, F.V.; Moreira, R.F.; Grande, C.A.; Rodrigues, A.E., Adsorption of CO₂, CH₄, and N₂ in Activated Carbon Honeycomb Monolito. *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 2311-2317.
- [13] Breck, D.W., *Zeolite molecular sieves. Structure, chemistry, and use*. Malabar, 637, Krieger RE publishing company: Florida, 1974.
- [14] Wahby, A.; Ramos-Fernández, J.M.; Martínez-Escandell, M.; Sepúlveda-Escribano, A.; Silvestre-Albero, J.; Rodríguez-Reinoso, F., High-Surface-Area Carbon Molecular Sieves for Selective CO₂ Adsorption. *ChemSusChem* 3 (2010) 974-981.
- [15] Martínez-Escandell, M.; Torregrosa, P.; Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F.; Santamaria-Ramírez, R.; Gómez de Salazar, C., Pyrolysis of petroleum residues: I. Yields and product analysis *Carbon* 37 (1999) 1567-1582.

Anass Wahby, natural de Tetuán (Marruecos) es licenciado en Ciencias Ambientales por la Universidad Abdelmalek Essaâdi de Marruecos. Inició su actividad investigadora en la citada universidad, bajo la dirección del profesor Rachad El mail, en el área de preparación y caracterización de carbones activados para su utilización como adsorbentes en descontaminación ambiental. Actualmente, realiza su tesis doctoral en el campo de la preparación de carbones activados especiales para almacenamiento de gases bajo la dirección de los profesores Francisco Rodríguez Reinoso, Antonio Sepúlveda Escribano y Joaquín Silvestre Albero. Esta investigación se lleva a cabo en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante.

